

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-294515

(43)Date of publication of application : 19.10.1992

(51)Int.CI. H01G 9/00  
H01G 9/04  
H01M 10/40

(21)Application number : 03-059896 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1991 (72)Inventor : IMOTO KIYOAKI  
AOKI ICHIRO  
YOSHIDA AKIHIKO

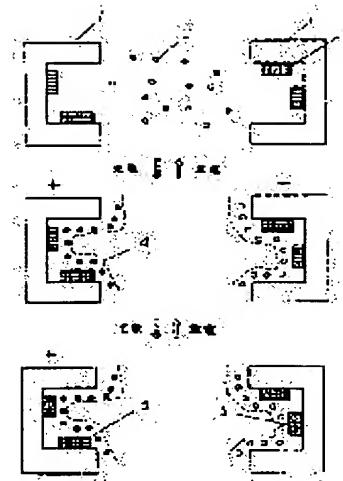
## (54) ENERGY STORING ELEMENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an energy storing element which has the advantages of both secondary batteries and electrical double layer capacitors.

CONSTITUTION: This energy storing element is constituted of a pair of electrodes 6 containing a material prepared by mechanochemically coupling at least one metal or metal oxide 2 with at least part of its activated surface 1, separator 7, and electrolyte 3.

Therefore, this element can have the following characteristics for storing energy by utilizing the charge and discharge of electric charges in or from an electrical double layer and a electrolyte taking-in reversible reaction into the metal or metal oxide which is faster than the electrochemical reaction of a secondary battery; (a) A high input density, (b) A large energy density, (c) A long charge-discharge cycle life, and (d) An excellent low-temperature characteristic.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-294515

(43)公開日 平成4年(1992)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 G 9/00 3 0 1 7924-5E  
9/04 7924-5E  
H 01 M 10/40 Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数8(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-59896

(22)出願日 平成3年(1991)3月25日

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 井元 清明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 青木 一郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 吉田 昭彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 エネルギー貯蔵素子

(57)【要約】

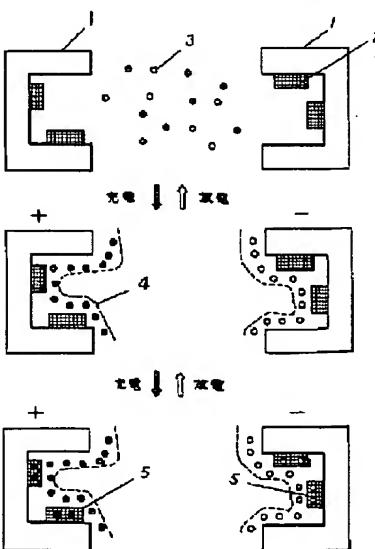
【目的】 二次電池の長所と電気二重層コンデンサの長所を兼ね備えたエネルギー貯蔵素子を提供する。

【構成】 活性化1の表面の少なくとも一部に金属または金属酸化物2のうち少なくとも1種以上をメカノケミカルな方法により結合した物質よりなる一对の電極6とセパレータ7と電解質3より構成する。

【効果】 電気二重層への電荷の充放電と二次電池の電気化学反応よりも著しく速い電解質の電極中の金属または金属酸化物への取り込み可逆反応を利用してエネルギーを貯蔵するため、次の特性を備えることができる。

(1) 入力密度が大きい。 (2) エネルギー密度が大きい。 (3) 充放電サイクル寿命が長い。 (4) 低温特性に優れている。

1 - 活 性 特  
2 - 金 属 ま た は 金 属 酸 化 物  
3 - 電 解 質  
4 - 金 属 ま た は 金 屬 酸 化 物 に  
取 り 込 め ら れ た 電 解 質



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭の表面の少なくとも一部に金属または金属酸化物のうち少なくとも一種以上をメカノケミカルな方法により結合した物質よりなる一対の電極と、電解質とを少なくとも有するエネルギー貯蔵素子。

【請求項2】 活性炭の表面の少なくとも一部に金属または金属酸化物のうち少なくとも一種以上をメカノケミカルな方法により結合した物質よりなる一対の電極と、セパレータと、電解質とを少なくとも有するエネルギー貯蔵素子。

【請求項3】 結合する金属が、Au, Ag, Pt, Ph, Ru, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, Ni, Feのうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載のエネルギー貯蔵素子。

【請求項4】 結合する金属酸化物が、Rh, Ru, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, Ni, Feの酸化物のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載のエネルギー貯蔵素子。

【請求項5】 活性炭の形状が粉末、布、抄紙、繊維または繊維チップであることを特徴とする請求項1または2記載のエネルギー貯蔵素子。<sup>20</sup>

\*は2記載のエネルギー貯蔵素子。

【請求項6】 電極中に導電性付与剤を含有することを特徴とする請求項1または2記載のエネルギー貯蔵素子。

【請求項7】 活性炭の形状が粉末であって、その粒径が10 μm以下であることを特徴とする請求項5記載のエネルギー貯蔵素子。

【請求項8】 活性炭の形状が繊維であって、その繊維径が10 μm以下であることを特徴とする請求項5記載のエネルギー貯蔵素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は二次電池、電気二重層コンデンサ等のエネルギー貯蔵素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、エネルギー貯蔵素子としては、以下に説明する二次電池と電気二重層コンデンサが広く使用される。それらの素子の特性を(表1)に示す。

## 【0003】

## 【表1】

	二次電池	電気二重層コンデンサ
エネルギー密度 (Wh/kg)	10 <sup>2</sup> ~	5~
出力密度 (W/kg)	2	2
充放電サイクル寿命	~10 <sup>3</sup>	~10 <sup>4</sup>
-40°Cでの有効出力 (室温基準)	室温時の50%以下	室温時の50%以下

(1) 二次電池…可逆な電気化学反応を利用して電気エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵するものである。代表的なものとして鉛二次電池、ニッケルーカドミウム二次電池などがある。エネルギー密度が大きな反面、特性の温度依存性が大きく、充放電サイクル寿命が短い。

【0004】 (2) 電気二重層コンデンサ…電解液と電極の界面に生じる電気二重層にエネルギーを物理的に蓄えるものである。従来の電解コンデンサと異なり、Fオーダーの大容量を得ることができる。エネルギー密度は二次電池よりも小さいが、特性の温度依存性が小さく、充放電サイクル寿命が長い。

【0005】 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記従来のエネルギー貯蔵素子には、それぞれ次のような特徴と課題がある。

【0006】 (1) 二次電池…エネルギー密度が大きい。特性の温度依存性が大きい。

【0007】 充放電サイクル寿命が短い。入出力密度が小さい。

【0008】 (2) 電気二重層コンデンサ…エネルギー密度は二次電池よりも小さい。特性の温度依存性が小さい。

【0009】 充放電サイクル寿命が長い。入出力密度が大きい。

【0010】 本発明は上記の課題を解決するものであり、従来のエネルギー貯蔵素子の欠点を克服し、以下の特性を備えた新しいエネルギー貯蔵素子を提供することを目的とする。

【0011】 (1) 入出力密度が大きい。

(2) エネルギー密度が大きい。

【0012】 (3) 充放電サイクル寿命が長い。

(4) 低温特性に優れている。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために、活性炭の表面の少なくとも一部に金属また

(実施例1) ピッチ系の粉末よりなる活性炭(比表面積: 2000cm<sup>3</sup>/g, 平均粒径: 9μm)1の表面にPt等よりなる金属2をメカノケミカルな方法で結合した物質をメチルセルロースによりアルミニウムのフィルム上に固定し、図2に示すような一对の電極6とする。この電極6を多孔質ガラス繊維紙等よりなるセパレータ7を介して巻回し、電解質3としてテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーボネートに溶解した溶液1Nを含浸する。これをアルミニウムケース8と絶縁性ゴム9でハウジングすることによりエネルギー貯蔵素子を得る。10はリードである。

10

【0027】なお、活性炭1はピッチ系に限定されるものではなく、セパレータ7は多孔質ガラス繊維紙に限定されるものではない。また、電解質3はテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーボネートに溶解した溶液1Nに限定されるものではない。また金属2としてPtに代えてAu, Ag, Rh, Ru, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, またはFeを用いても同様の効果を得ることができる。

20

(実施例2) PAN系の粉末よりなる活性炭(表面面積: 2000cm<sup>3</sup>/g, 平均粒径: 8μm)1の表面に酸化ルテニウム等よりなる金属酸化物2をメカノケミカルな方法で結合した物質をポリフッ化エチレン中に分解し図3に示すような一对の電極11とする。この電極11をセパレータ12を介して対向して配置し、電解質3として1.5%硫酸水溶液を含浸する。これを導電性樹脂よりなる集電体13と絶縁性樹脂14によりハウジングしてエネルギー貯蔵素子を得る。

30

【0028】なお、本実施例においても活性炭1はPAN系に限定されるものではなく、また、電解質3も1.5%硫酸水溶液に限定されるものではない。また金属酸化物2として酸化ルテニウムに代えて、Rh, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, NiまたはFeの酸化物を用いても同様の効果を得ることができる。

40

(実施例3) PAN系の活性炭1の繊維(比表面積: 2000cm<sup>3</sup>/g, 平均粒径: 7μm)の表面に酸化ルテニウム等よりなる金属酸化物2をメカノケミカルな方法で結合した物質を電極11とする。この電極11をセパレータ(ポリフッ化エチレン)12を介して配置し、電解質3として1.5%硫酸溶液を含浸する。これを導電性樹脂よりなる集電体13と絶縁性樹脂14によりハウジングすることにより図3に示すようなエネルギー貯蔵素子を得る。

50

【0029】なお、活性炭1はPNA系に限定されるものではなく、また、電解質3は1.5%硫酸水溶液に限定されるものではない。また金属酸化物2として酸化ルテニウムに代えてRh, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, NiまたはFeの酸化物を用いても同様の効果を得ることができる。

(実施例4) PAN系の粉末よりなる活性炭(比表面

3  
は金属酸化物のうち少なくとも一種以上をメカノケミカルな方法により結合した物質よりなる電極と電解質とを少なくとも有するものである。

【0014】

【作用】したがって本発明によれば、以下の現象に基づいて充放電を行うエネルギー貯蔵素子を得ることができる。

【0015】一对の電極を電解質を挟んで配置し、電位をかけると電極ならびにその近傍では次の現象が起こる。

【0016】(1-1) 電極と電解質の界面に電気二重層が生じ、帶電した電解質がこの中に移動し、エネルギーが貯蔵される。

【0017】(1-2) 電気二重層中に移動した電解質が電極中の金属または金属酸化物に取り込まれ、さらにエネルギーが貯蔵される(ここで言う電解質の金属または金属酸化物中への取り込みとは、従来の二次電池の電気化学反応とは異なり、文字どおり電解質が金属、金属酸化物中に取り込まれることであり、通常の電気化学反応よりも反応速度が著しく速い。)。

【0018】最終的に電気二重層中と電極中の双方のエネルギーが貯蔵される。また、この状態で電極間に負荷を接続すると次の現象が生じる。

【0019】(2-1) 電気二重層に貯蔵されたエネルギーが放出される。

(2-2) 電極中の金属または金属酸化物に取り込まれていた電解質が逆反応により電気二重層中に遊離する。このときエネルギーが放出される。

【0020】(2-3) 遊離した電解質は(2-1)で不足した電解質を補い、再度(2-1)によるエネルギーの放出が行われる。

【0021】これにより、本発明によるエネルギー貯蔵素子は充放電初期において従来の電気二重層コンデンサと同じ特性を有するとともに従来の二次電池と同等のエネルギー密度を有することが可能となる。

【0022】すなわち、本発明により次の特徴を備えた新しいエネルギー貯蔵素子を実現することができる。

【0023】(1) 入出力密度が大きい。

(2) エネルギー密度が大きい。

【0024】(3) 充放電サイクル寿命が長い。

(4) 低温特性に優れている。

【0025】

【実施例】以下、本発明の一実施例について図面を用いて説明する。

【0026】図1は本発明の一実施例のエネルギー貯蔵素子の充放電機構を説明するものであり、図において1は一对の電極を構成する活性炭、2は金属または金属酸化物、3は電解質、4は電気二重層、5は金属または金属酸化物2に取り込まれた電解質である。次に具体的実例について説明する。

積:  $2000 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均粒径:  $8 \mu\text{m}$ ) 1 の表面に酸化ルテニウム等よりなる金属酸化物 2 をメカノケミカルな方法で結合した物質と導電性付与剤であるアセチレンブラックとをカルボキシメチルセルロース 7 中に分散して一対の電極 6 とする。この電極 6 を多孔質ガラス繊維紙等よりなるセパレータ 7 を介して巻回し、電解質 3 としてテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーポネートに溶解した溶液 (1 N) を含浸する。これをアルミニウムケース 8 と絶縁性ゴム 9 でハウジングすることにより図 2 に示すようなエネルギー貯蔵素子を得る。

【0030】なお、活性炭 1 は PAN 系に限定されるものではなく、セパレータ 7 は多孔質ガラス繊維紙に限定されるものではない。また、電解質 3 はテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーポネートに溶解した溶液

(1 N) に限定されるものではない。また金属酸化物 2 として酸化ルテニウムに代えて、Rh, Ti, In, Co, Cu, Zn, Ni または Fe の酸化物を用いても同様な効果を得ることができる。

(実施例 5) ピッチ系の粉末よりなる活性炭 (比表面積:  $2000 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均粒径:  $9 \mu\text{m}$ ) 1 の表面に <sup>20</sup> Au 等よりなる金属 2 をメカノケミカルな方法で結合した物質をメチルセルロースによりアルミニウムのフィル\*

\*ム上に固定し、一対の電極 6 とする。この電極 6 を電解質 3 としてテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーポネートに溶解した溶液 (1 N) を使用し、その中に配置する。これをアルミニウムケース 8 と絶縁性ゴム 9 でハウジングすることにより図 2 に示す第 1 の実施例よりセパレータ 7 を除いた構成のエネルギー貯蔵素子を得る。

【0031】なお、活性炭 1 はピッチ系に限定されるものではなく、電解質 3 はテトラエチルアンモニウム塩をプロピレンカーポネートに溶解した溶液 (1 N) に限定されるものではない。また金属 2 として Au に代えて Ag, Pt, Rh, Ru, Ti, Ir, Co, Cu, Zn, Ni または Fe を用いても同様の効果を得ることができる。

【0032】(表 2) に前述の実施例と、比較例として二次電池 (比較例 1) と電気二重層コンデンサ (比較例 2) とについて次の特性を測定した結果を示す。

【0033】(1) 入出力密度 (2) エネルギー密度

(3) 充放電サイクル寿命 (4) 低温特性

【0034】

【表 2】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
エネルギー密度 (Wh/kg)	85	95	200	140	130	$10^2$	~5
出力密度 (W/kg)	4.0	4.1	3.7	4.2	4.2	2	4
充放電サイクル寿命	$10^3$ ~				$\sim 10^3$	$10^4$ ~	
-40°Cでの有効出力 (室温基準)	室温時の90%以上				室温時の50%以下	室温時の90%以上	

まず、上記各実施例において活性炭の形状が粉末または繊維以外の布、抄紙または繊維チョップであっても同様の効果を得ることができる。

【0035】このように上記実施例によれば、エネルギー密度、入出力密度、充放電サイクルおよび低温特性などの諸特性に優れたエネルギー貯蔵素子を得ることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明は、上記実施例より明らかのように、活性炭の表面の少なくとも一部に金属または金属酸化物のうち、少なくとも 1 種以上をメカノケミカルな方法により結合した物質よりなる一対の電極と電解質と必要によりセパレートとより構成しているために、電気二重層と、二次電池の電気化学反応よりも著しく速い電解

質の電極中の金属または金属酸化物への取り込み反応を利用してエネルギーを貯蔵する事ができ、これにより、次の特徴を備えた新しいエネルギー貯蔵素子を実現することができる。

【0037】(1) 入出力密度が大きい。

(2) エネルギー密度が大きい。

【0038】(3) 充放電サイクル寿命が長い。

(4) 低温特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によるエネルギー貯蔵素子の充放電機構の概念図

【図 2】本発明によるエネルギー貯蔵素子の一実施例の部分破断斜視図

【図 3】本発明によるエネルギー貯蔵素子の他の実施例

7

8

## の部分破断斜視図

## 【符号の説明】

1 活性炭  
2 金属または金属酸化物

3 電解質

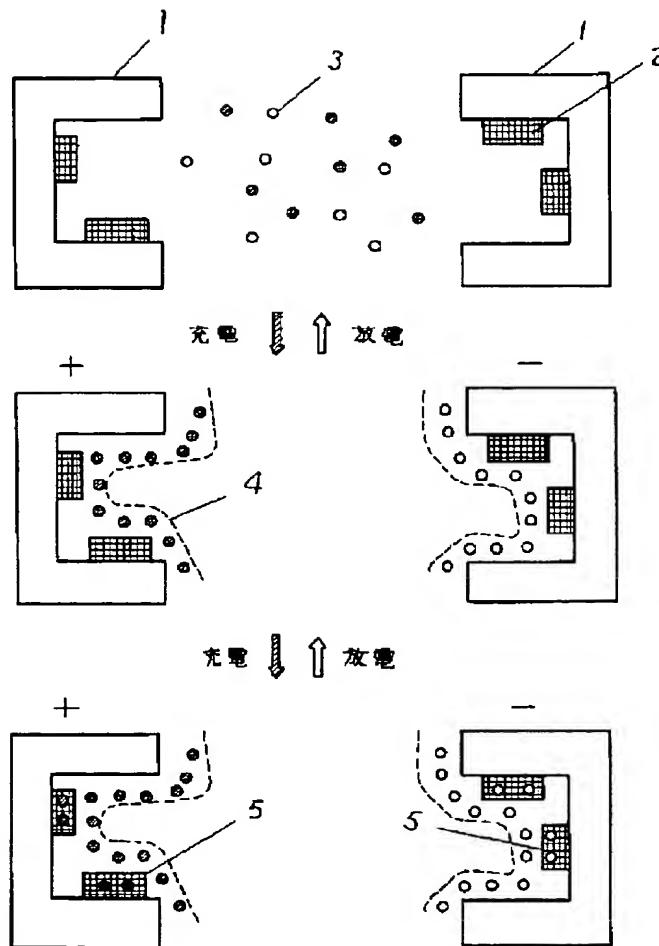
5 金属または金属酸化物に取り込まれた電解質

6, 11 電極

7, 12 セパレータ

[図1]

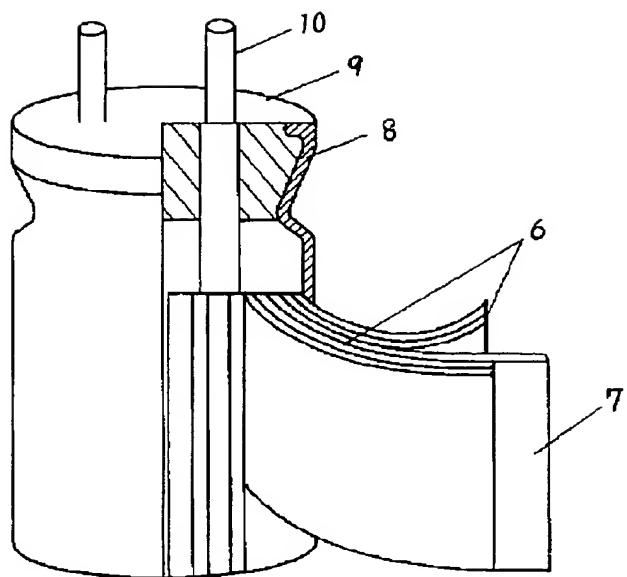
1 活性炭  
2 金属または金属酸化物  
3 電解質  
5 金属または金属酸化物に  
取り込まれた電解質



BEST AVAILABLE COPY

[図2]

6 - 電 極  
7 - セ パ レ - タ



[図3]

11 - 電 極  
12 - セ パ レ - タ

